

環状白金-チオール多核錯体の合成及び物性評価

(東工大資源研) ○石原健太郎, 土屋翔吾, 今岡享稔, 山元公寿

Synthesis and Properties of Pt - thiolate multi nuclear complexes

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology)

○K. Ishihara, S. Tsuchiya, T. Imaoka, and K. Yamamoto

【序】金属-チオラート錯体は表面化学、クラスター化学、錯体化学分野においてその構造の多様性から注目されている。当研究室では金属、有機カチオンが段階的に集積可能である独自の dendrimer、フェニルアゾメチン dendrimer (DPA) をテンプレートとし、構成原子数を1原子レベルで精密に制御した白金クラスターの合成に成功している。さらに合成されたサブナノ白金クラスターは構成原子数1原子の違いが物性に大きな違いとなって現れることが当研究室の最近の研究で明らかとなってきた[1]。そこでより詳細な構造、物性の解明を目的として私達はこれまで様々な手法を用いてDPA外での金属クラスターの保護を試みてきた。白金クラスターの配位子保護もクラスターの保護を目的とした研究の一環である。しかしサブナノ白金クラスターに対して直鎖チオールを配位させると、その配位力の大きさ、配座特性から錯体となることが明らかとなっている。本研究では白金と直鎖チオールを用いた d^8 電子構造を有する平面型錯体を構成単位とした環状錯体、環状白金-チオール多核錯体 $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S})_2]_n$ ($n = 5 \sim 12$) の精密な合成及び単離に初めて成功した。これらの物質の詳細な物性について評価していった結果、一部の金属核数を有する錯体について他の環状白金-チオール多核錯体と異なる分光学的特性を有していることが明らかとなった。そこで私達はこの特異的な分光学的特性を有する環状白金-チオール多核錯体 ($[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S})_2]_n$) の構造評価、更なる物性解明を検討した。

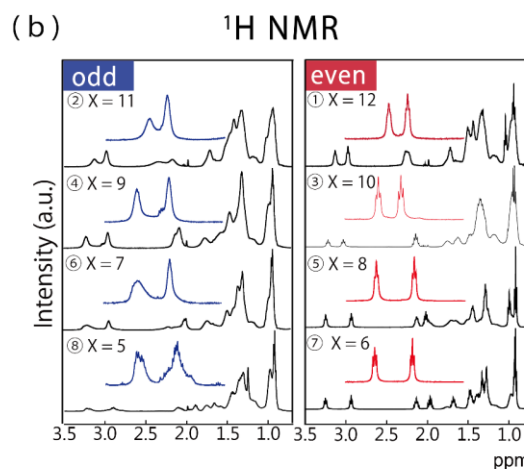
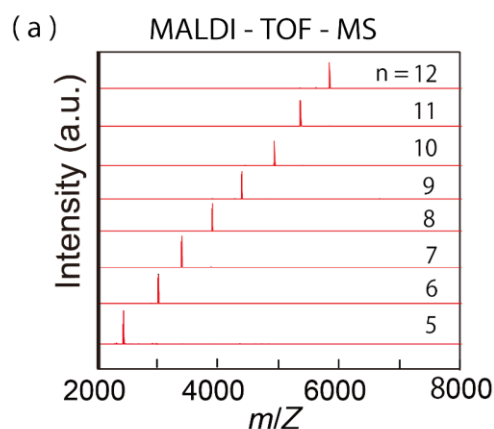
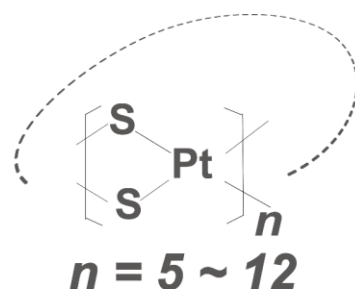


Fig.1 $[\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S})_2]_n$ ($n = 5 \sim 12$)の(a) MALDI - TOF - MS 及び(b) ^1H NMR.

【実験と解析】白金（II）錯体を前駆体としてオクタンチオール（ $C_8H_{17}S$ ）をアセトニトリル混合溶液系に加え、加熱下で反応を行うことにより環状白金-チオール多核錯体（ $[Pt(C_8H_{17}S)_2]_n$ ）を合成した。合成した試料について再沈、遠心分離操作（KUBOTA 3400, 10min, 10000rpm）にて粗精製を行った後、サイズ分離カラムクロマトグラフィー（SEC/ H2.0+H2.5, chloroform）にて精製し、リテンションタイムの異なる各成分 $[Pt(C_8H_{17}S)_2]_n$ （ $n=5\sim 12$ ）をそれぞれ抽出・単離した。単離した試料についてそれぞれ 1H NMR, ^{13}C NMR, TOCSY (Bruker, Avance III 400), MALDI-TOF-MS (AXIMA - CFR - plus, SHIMADZU), 単結晶 X 線回折 (Bruker APEXII CCD area detector) を用いて構造評価を行った。構造が明らかとなった各種環状白金-チオール多核錯体について UV-vis 測定（UV - 3600, SHIMADZU）を用いて物性評価を行った。

【結果と考察】合成した環状白金-チオール多核錯体（ $[Pt(C_8H_{17}S)_2]_n$ ）の混合物についてサイズ分離カラムクロマトグラフィーを用いて分離しようと試みた結果、粒子径の違いによるリテンションタイムの差が生じ、分離できることが明らかとなった。分取した各成分について MALDI-TOF-MS を用いて測定した結果、 $[Pt(C_8H_{17}S)_2]_n$ が $n=5\sim 12$ の範囲で金属核数ごとに単離できることが明らかとなった (Fig.1(a))。各生成物について 1H NMR を用いて構造評価を行った結果、核数の偶奇に伴う直鎖チオールの α , β 位プロトンの遮蔽の違いに由来する axial, equatorial のピーク分裂の挙動が確認された (Fig.1(b))。また得られた $[Pt(C_8H_{17}S)_2]_n$ （ $n=5\sim 12$ ）について UV-vis 測定を行い、その挙動について観察した。その結果 $n=5$ のみ吸収端が長波長に存在し、HOMO-LUMO ギャップが他の核数の $[Pt(C_8H_{17}S)_2]_n$ と比較し、極めて小さいことが明らかとなった (Fig.2)。このことを確認するために $[Pt(CH_3S)_2]_n$ （ $n=5\sim 12$ ）について密度汎関数法を用いた DFT 計算 (B3LYP /LANL2DZ)を行った。その結果、核数 $n=5$ について特異的な HOMO、LUMO 準位が見られた (Fig. 3)。

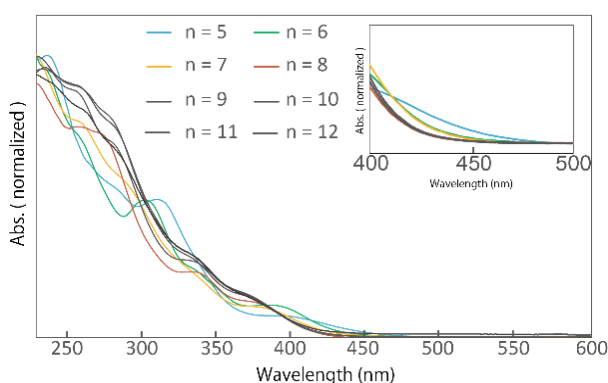


Fig.2 $[Pt(C_8H_{17}S)_2]_n$ ($n=5\sim 12$) の UV-vis 測定。

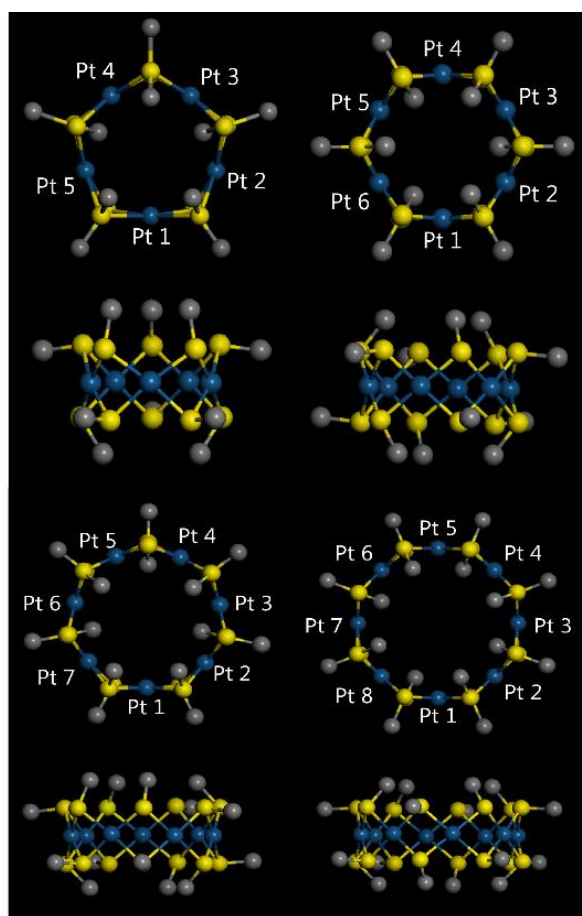


Fig.3 密度汎関数法を用いた $[Pt(CH_3S)_2]_n$ ($n=5\sim 8$) の構造計算 (B3LYP /LANL2DZ)。

[1] T. Imaoka, *Angew. Chem*, **2015**, 54, 1 - 7